(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Pättken 14, D-46348 Raesfeld (DB). (74) Anwälte: MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller, Schupfner & Gauger, Postfach 17 53, D-21236 Buchholz (DE).

PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/09125 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: C11D 3/37, 3/00, C08G 63/668 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99) PCT/EP98/04392 (21) Internationales Aktenzeichen: (81) Bestimmungsstaaten: BG, BY, CN, HU, JP, KR, LT, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BP, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IB, IT, LU, MC, (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1998 (15.07.98) NL, PT, SE). (30) Prioritätsdaten: 197 35 715.6 18. August 1997 (18.08.97) Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RWA-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MIN-ERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und

(54) Title: AMPHIPHILE POLYMERS BASED ON POLYESTER WITH CONDENSED ACETAL GROUPS WHICH ARE LIQUID AT ROOM TEMPERATURE AND ARE USED IN DETERGENTS AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: AMPHIPHILE POLYMERE AUF BASIS VON POLYESTERN MIT EINKONDENSIERTEN ACETALISCHEN GRUPPEN, DIE BEI RAUMTEMPERATUR FLÜSSIG SIND, SOWIE IHR EINSATZ IN WASCH- UND REINI-GUNGSMITTELN

(57) Abstract

The invention relates to novel liquid amphiphile polymers based on polyesters containing condensed acetal groups which are liquid at room temperature according to formula I (soil removing polymers). The invention further relates to the use of said polymers are in powder or liquid detergents and cleaning agents and to the use of said agents for washing and cleaning soiled surfaces and in textile processing.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue bei Raumtemperatur flüssige amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern, die acetalische Gruppen einkondenstert enthalten und bei Raumtemperatur flüssig sind gemäß Formel (I) (Schmutzlösepolymere) sowie deren Einsatz in pulverformigen oder fittssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen und bei der Textilverarbeitung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

			,			_	
AL	Albanian	RS.	Spanien	LB	Lesotho	SX	Stowenien
AM	Armenien	Fí	Finaland	LT	Litauen	8K	Slowakei
TA	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	8N	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	8Z	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Technol
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgian	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	T.J	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Meli	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IR	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belares	IS	Island	MW	Malawi	us	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekisten
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
a	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neueceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China.	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba.	KZ	Kasachatan	RO	Ruminien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RIJ	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE.	Schweden		
1010	Dational	T 10	1 Pends	86	O'marana t		

WO 99/09125

Amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern mit einkondensierten acetalischen Gruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, sowie ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln

Gegenstand der Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssige, amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern mit einkondensierten acetalischen Gruppen gemäß Formel I (Schmutzlösepolymere), deren Einsatz in pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel bei der Textilverarbeitung und zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen, insbesondere von harten Oberflächen und von Gewebeoberflächen.

10

15

20

25

30

Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von verschmutzten Oberflächen wie z.B. Gewebeoberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen problematisch.

Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an ihre biologische Abbaubarkeit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

All diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Formulierungen mit neuen, nach Möglichkeit multifunktionellen Inhaltsstoffen.

Aus dem Stand der Technik sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die sog. "Soil-repellant"bzw. "Soil-release"-Polymere enthalten. Diese Verbindungen bewirken unter anderem, daß sich abgelöste Schmutzstoffe nicht wieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen. DE-A-14 69 403 beschreibt ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln. Dabei sind die hergestellten Polyester aus Ethylenterephthalat-Einheiten (ET) aufgebaut mit ET: POET = 2 - 6: 1, wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1000 - 4000 eingesetzt werden (POET = Polyoxyethylenterephthalat). Die Beschichtung der Faser erfolgt durch Wärmebehandlung mit dem Polyester bei Temperaturen von ca. 90 °C, wodurch das Gewebe eine dauerhafte Oberflächenbehandlung erfährt, die neben einer Wirkung als Schutzschicht auch eine statische Aufladung des Gewebes verhindert.

In US-A-4 427 557 und EP-A-0 066 944 werden anionisch modifizierte Polyester beschrieben, die neben Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten als weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole (PEG) besitzen Molmassen von 200 - 1000 und ergeben nach ihrer Polymerisation mit Ethylenglykol (EG) und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2000 - 10 000.

US-A-3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit ET : POET = 25 : 75 - 35 : 65, wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 300 - 700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000 - 55 000 aufweisen.

20

5

Neben der Wirkung als Schmutzlösepolymer beansprucht EP-A-0 319 094 auch den Einsatz von ET/POET-Copolymeren als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Wäsche im automatischen Wäschetrockner. Hierbei werden besonders die Vorteile der antistatischen Eigenschaften der mit Schmutzlösepolymer behandelten Wäsche herausgestellt.

25

30

Als kostengünstige Konfektionierung der Schmutzlösepolymeren d.h. als ein Verfahren zum Einbringen von Schmutzlösepolymeren in eine wäßrige Formulierung bzw. in die Waschflotte wird in US-A-4 740 326 ein "Coating" auf einen wasserunlöslichen Träger beschrieben. Als Pfropfungsgrundlage dienen verschiedene Fasersysteme wie z.B. Nylon bzw. eine sog. Reemay-Faser.

15

Als eine weitere Variation der o.g. Polyester wird das Einbringen von verzweigten monomeren Glykolbausteinen beansprucht, wie z.B. 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und 3-Methoxy-1,2-propylenglykolen (EP-A-0 241 985).

- Die Performance der eingesetzten Schmutzlösepolymere (WO 92 06 152) kann in anionischen oder nichtionischen Tensidformulierungen besonders durch Zusatz von Tensiden auf Basis von Polyhydroxyfettsäureamiden (Glucamide) gesteigert werden.
- Eine weitere Modifizierung der Polyester beinhaltet den Einbau von kationischen Komponenten auf Basis quaternärer Stickstoffverbindungen, die im Vergleich zu nichtionischen Polyestern noch wirkungsvoller sein sollen (US-A-4 956 447).
 - In EP-A-0 253 567 und EP-A-0 357 280 werden im besonderen auch endgruppenverschlossene Polyester (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen wie z.B. C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Hydroxylalkyl, C₁- bis C₄-Acyl als auch durch ionische Succinatgruppen verschlossen werden.
- Die Aktivität eines Schmutzlösepolymers in einer Flüssigwaschmittelformulierung sowie die Lagerstabilität der Formulierung läßt sich nach Aussagen von DE-A-34 11 941 durch Zusatz geringer Salzmengen verbessern.

Als eine weitere Form der Konfektionierung von Schmutzlösepolymeren beschreibt

DE-A-33 24 258 das Lösen bzw. Dispergieren eines PET/POET-Polyesters mit PET: POET =

25 2 - 6:1 in einem flüssigen, nichtionischen Tensid und Versprühen dieser Mischung auf einen Builder (PET-Polyethylenterephthalat).

Durch die Lagerung der Schmutzlösepolymere zusammen mit alkalischen Waschmittelkomponenten erfahren diese Aktivitätsverluste, die auf eine Hydrolyse der Esterbindungen zurückzuführen sind. Dem kann entgegengewirkt werden durch Zusammenschmelzen von PET/POET-Copolymeren mit Alkalimetallpolyacrylaten bei 70 bis 150 °C und anschließende Pulverisierung (US-A-4 571 303, US-A-4 569 772).

Als besonderer Vorteil wird in DE-A-37 27 727 bei der Herstellung von PET/POET-Copolymeren der Einsatz von PET herausgestellt, das aus Abfallflaschen gewonnen wurde.

DE-A-40 01 415 beansprucht die Darstellung und Verwendung eines Polyesters als vergrauungsinhibierender und schmutzablösender Zusatz zu pulverförmigen und flüssigen Waschmitteln. Die
Polyester werden durch Kondensation von mindestens 2 Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen erhalten. Zusätzlich werden noch alkoxylierte mehrwertige
Alkohole eingesetzt, die durch Anlagerung von 5 - 80 mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) gewonnen werden. Die Produkte zeichnen sich durch eine verbesserte Wirksamkeit
und eine bessere Verträglichkeit mit flüssigen und pulverförmigen Waschmittelformulierungen
aus.

15

10

5

In der EP-A-0 523 956 wird eine Waschmittelformulierung beschrieben, die ein wasserlösliches bzw. wasserdispergierbares Copolymer beinhaltet, das ein UV-absorbierendes Monomer enthält. Die Herstellung dieses Schmutzlösepolymers erfolgt durch Polykondensation von DMT mit EG, PEG (Molgewicht 200 - 3 000) und Methyl-4-aminobenzoat (DMT = Dimethylterephthalat).

20

25

30

Merkmal der zur Zeit beanspruchten Schmutzlösepolymere ist ihre zu geringe Wasserlöslichkeit bzw. schlechte Dispergierbarkeit in Wasser. Dies bedingt, daß solche Substanzen nur zum Teil in die Waschflotte übergehen und somit schlechte Schmutzlöseeigenschaftgen aufweisen. Weiterhin zeichnen sich die bislang beanspruchten Schmutzlösepolymere durch ihre feste Konsistenz aus. Dies erfordert bei ihrem späteren Einsatz in einer Formulierung eine Konfektionierung, d.h. das im Reaktionsprozeß anfallende Schmutzlösepolymer muß gemahlen, granuliert oder auf einen Träger (z.B. Natriumsulfat) aufgesprüht werden. Zum Teil werden die Schmutzlösepolymere auch als wäßrige Dispersionen angeboten mit den Nachteilen eines geringen Aktivgehaltes, der Separation von Feststoffpartikeln während der Lagerung und dem Einbringen von Wasser beim Einsatz in einer Waschmittelformulierung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe und Waschmitteladditive ohne die geschilderten nachteiligen Merkmale zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit amphiphilen Polyestern gemäß der Summenformel I. Gegenstand der Erfindung sind daher amphiphile Polyester gemäß der empirischen Summenformel I

$$(CAP)_{x}(T)_{z}(I)_{q}(D)_{r}(P)_{s}(En)_{t}(A)_{v}(PG)_{v}$$
 (I)

10 in der

5

(CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und

- a.) Sulfoaroylgruppen,
- b.) Gruppen mit der Formel MO₃-S-(O)_u-(CH₂)_p-(RO)_w-, in der M für ein Metallion, insbesondere Alkali- (besonders bevorzugt wird das Natrium- oder Kaliumsalz) oder Erdalkaliion, Ammonium- oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine Zahl von 1 bis 100 stehen,
- 20 c.) Poly(oxyethylen)monoalkylether-Gruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten besteht,
 - d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 - e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 - f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenolether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneinheiten besteht
 - g.) Mischungen davon,

sind

und x für Werte von 0 bis 2,

30

25

(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von größer 0 bis 50,

15

- (I) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,
- (D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,
- 5 (P) für eine Polyolgruppe mit mindestens 3 Hydroxylgruppen und s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,
- (En) für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen, vorzugsweise

 Oxyethylengruppen, aufgebaut ist, wobei t eine Zahl von 0-25 bedeutet und die Alkylgruppen 2 bis 6 C-Atome enthalten,
 - (A) für eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,
- (PG) für eine Oxypropylenoxy-Gruppe und v für eine Zahl von 0 bis 80 steht,
- 20 und wobei die Oligo-/Polyester Molekulargewichte von 500 bis 100 000 besitzen.
 - Die Werte für x, z, q, r, s, t, y und v in der Summenformel I können auch beliebige gebrochene Zahlen innerhalb der angegebenen Grenzen annehmen.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Schmutzlösepolymeren in pulverformigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen und bei der Textilverarbeitung.
- In der empirischen Summenformel wird die dem Rest (T) = Arylendicarbonyl-Gruppe zugrundeliegende Estereinheit vorzugsweise aus Terephthalsäure-, Isophthalsäure- und Phthalsäuredialkylester ausgewählt, wobei natürlich auch Gemische dieser Komponenten möglich sind.

5

10

25

Grundsätzlich können auch aliphatische Diester als Monomerbausteine eingesetzt werden. Die unter der Gruppe (A)_y = 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe zugrundeliegenden aliphatischen Diester sind vorzugsweise ausgewählt aus Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Maleinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- und Sebacinsäuredialkylestern.

Die unter der Bezeichnung (I) in der Summenformel aufgeführten internen anionischen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Sulfophthaloyl-, Sulfoisophthaloyl- (5-Sulfoisophthaloyl) und Sulfoterephthaloyl-Gruppen, die in Form ihrer Salze, insbesondere der Alkali- (bevorzugt Natrium-) oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden. Im allgemeinen können hier auch aliphatische, anionische Monomere eingesetzt werden, die sich von sulfonierten aliphatischen Diestern wie z.B. Maleinsäure-, Adipinsäure-, Sebacinsäure etc. -diestern ableiten.

Den über Estergruppen gebundenen Endgruppen (CAP) können neben Sulfoaroyl- und Gruppen mit der Formel MO₃-S-(O)_u-(CH₂)_p-(RO)_w- auch Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen zugrunde liegen, sowie Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen. Endgruppen dieser Art sind z.B. in DE 44 17 686 beansprucht. Als typische Vertreter seien an dieser Stelle aufgezählt: Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atome tragen, wobei sämtliche Endgruppen in Form ihrer Alkylester in das Polymer eingeführt werden

Als typische Vertreter von Hydroxyacyl- und Hydroxyaroyl-Endgruppen seien an dieser Stelle aufgezählt: Milchsäure, Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure. Die Hydroxymonocarbonsäuren können über ihre freie Hydroxylgruppe und/oder ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein.

Als weitere Endgruppen sind Poly(oxyalkylen)monoalkylether aufgeführt. Vorzugsweise werden hier ethoxylierte Alkohole mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten eingesetzt.

Weitere Endgruppen der erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymere stellen Poly(oxyalkylen)monoalkylphenolether dar, die beispielsweise in DE 40 01 415 beansprucht werden.

Die unter der Bezeichnung (D) in der Summenformel aufgeführten acetalischen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Umsetzungsprodukten von Formylestern oder Dialdehyden bzw. deren Acetalen mit (vorzugsweise 2 mol) Glycerin. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz des Umsetzungsproduktes von Tetraalkoxypropan mit 2 mol Glycerin. Es handelt sich hierbei um ein Mischprodukt verschiedener isomerer Dioxolane/Dioxane.

(siehe Strukturformeln I)

10

5

Strukturformeln I:

$$A = A1ky1, Ary1$$

Die Herstellung der bei der Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzten Acetalmonomeren erfolgt entsprechend dem Stand der Technik durch sauer katalysierte Acetalisierung und/oder Umacetalisierung der Aldehydkomponenten mit Glycerin.

Als Katalysatoren für die Acetalisierungs-/Umacetalisierungsreaktionen eignen sich Mineralsäuren wie z.B. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ oder HClO₄ organische Carbon- und Sulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure,

oder Lewissäuren wie z.B. BF₃, AlCl₃, ZnCl₂ oder TiCl₄. Bei der schonenderen Umacetalisierung können auch saure Tonminerale wie z.B. Montmorillonit K 10 eingesetzt werden.

Reaktionsgleichung:

5

30

Die unter der Bezeichnung (P) in der empirischen Summenformel aufgeführten Polyolgruppen mit 20 mindestens 3 Hydroxylgruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Mono-, Di- und Triglycerin, Trimethylolpropan, Sorbitol, Pentaerythrit und Erythrit. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Glycerin.

25 Die beanspruchten Schmutzlösepolymere können durch konventionelle, bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Die Synthese dieser Polymere kann in Form einer direkten Umsetzung aller Monomerbausteine in einem Schritt erfolgen, so daß statistisch verteilte Polymere (sog. Randomstrukturen) erhalten werden. Eine andere Herstellweise ist eine Mehrschrittsynthese z.B. derart, daß eine Vorkondensation verschiedener Bausteine erfolgt.

5

10

15

Der bei der Umesterung gebildete Alkohol wird über eine Fraktionierkolonne und/oder einen Dephlegmator abgezogen. Grundsätzlich werden Temperaturen von ca. 80 bis 250 °C und Drücke von Normaldruck bis < 1 mbar eingestellt. Dabei können die gewonnenen Polymere auf unterschiedliche Molekulargewichte eingestellt werden. Diese liegen vorzugsweise zwischen 500 und 20 000.

Als Katalysatoren können sämtliche für Umesterungsreaktionen bekannten Katalysatoren eingesetzt werden wie z.B. Titanate, Gemische von Antimontrioxid und Calciumacetat, Stannane, Zinkacetat etc.. Titanate sind jedoch grundsätzlich zu bevorzugen, da die Umsetzungen mit diesen Katalysatoren schneller ablaufen und die gewonnenen Produkte eine bessere Farbqualität aufweisen.

Die gebildeten Poly-/Oligoester können partiell mit verschiedenen Endgruppen versehen sein. Partiell bedeutet in diesem Zusammenhang, daß der Einsatz dieser Endgruppen nicht stöchiometrisch erfolgen muß, so daß in dem gewonnenen Polymergemisch (Verteilung) nur ein Teil der Polymermoleküle mit Endgruppen versehen ist. Der partielle Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymere.

- Als vorteilhaft hinsichtlich der Performance der erhaltenen Polymere zeigt sich auch der Einsatz von Sulfoisophthalsäuredimethylester im Gemisch mit Dimethylterephthalat bei diesem Reaktionsschritt.
- Je nach Wahl der Monomere [(interne anionische Gruppen (I) bzw. anionische Endgruppen (CAP)] erhält man sowohl anionische als auch nichtionische Schmutzlösepolymere.
 - Die zu verwendenden Schmutzlösepolymere sind dann besonders wirksam, wenn das Gewebe bereits vor einer Anschmutzung damit gewaschen oder imprägniert worden ist.
- Allgemein zeigen die eingesetzten Schmutzlösepolymere, die Gegenstand der erfindungsgemäßen Formulierungen sind, aufgrund ihres ober- bzw. grenzflächenaktiven Charakters eine Primär-

waschwirkung, die im Zusammenhang mit unterschiedlichen Formulierungen zu einer erheblichen Steigerung der Waschleistung führen kann.

Die Einsatzmengen an Schmutzlösepolymer betragen 0,05 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung. Die amphiphilen Poly- bzw. Oligoester werden vorzugsweise in phosphatfreien und in phosphatreduzierten Waschmitteln verwendet.

Die erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymere sind in Wasser löslich oder können darin dispergiert werden. Sie können in verschiedenen Formen bei der Herstellung von Waschmitteln eingesetzt werden. Aufgrund ihrer flüssigen Konsistenz können sie generell durch sämtliche Methoden in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, die auch bei der Konfektionierung von flüssigen, nichtionischen Tensiden angewendet werden.

Beispiele

15

20

25

30

10

5

Beispiel 1 (Umsetzungsprodukt von Tetramethoxypropan mit Glycerin)

In einem 500 ml Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad (Öl), Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und Innenthermometer wurden insgesamt 164,2 g (1,0 mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan der Hüls AG und 193,4 g (2,1 mol) wasserfreies Glycerin vorgelegt. Nach Zugabe von 0,2 Gew.-% Toluolsulfonsäure wurde unter starkem Rühren die zweiphasige Reaktionsmischung bis auf Temperaturen von 90 bis 110 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde für 30 min Vakuum (20 mbar) angelegt, um die restliche Methanolmenge destillativ zu entfernen. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 91,0 % erhalten.

Beispiel 2

In einem 4 l Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad (Öl), Schutzgaseinleitung, Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und Innenthermometer wurden insgesamt 960 g (2,2 mol) Polyethylenglykolmonomethylether

mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (Marlipal® 1/12 der Hüls AG), 13,2 g des Dioxan-/Dioxolanmonomers aus Beispiel 1, 583 g (3,0 mol) Dimethylterephthalat, 114 g (1,5 mol) 1,2-Propylenglykol, 221g (2,4 mol) Glycerin, 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

5

Die Reaktionsmischung wurde langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.

Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Propylenglykol bzw. Glycerin wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 100 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

Beispiel 3

20

In Analogie zu Beispiel 2 wurden insgesamt 205 g (2,7 mol) Polyethylenglykol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (Marlipal® 1/12 der Hüls AG), 583 g (3,0 mol) Dimethylterephthalat, 251g (3,3 mol) 1,2-Propylenglykol, 10 g des Dioxan-/Dioxolan-monomers aus Beispiel 1, 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

25

Die Reaktionsmischung wurde wiederum langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.

Das bei der Reaktion nicht umgesetzte 1,2-Propylenglykol wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 50 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

5

Beispiel 4

In Analogie zu Beispiel 2 wurden insgesamt 680 g (1,7 mol) Polyethylenglykol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 400 g/mol (Lipoxol® 400 der Hüls AG), 168 g (0,5 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca.

335 g/mol (Marlipal® 1/7 der Hüls AG), 583 g (3 mol) Dimethylterephthalat, 152 g (2 mol) 1,2-Propylenglykol, 175 g (1,9 mol) Glycerin, 15 g des Dioxan-/Dioxolanmonomers aus Beispiel 1, 1,6 g 2,6-Di-tert -butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

- Die Reaktionsmischung wurde wiederum langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.
 - Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.
- Das bei der Reaktion nicht umgesetzte 1,2-Propylenglykol und Glycerin wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 80 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

Patentansprüche:

1. Amphiphile Polymere,

dadurch gekennzeichnet,

daß die amphiphilen Polymere durch die empirische Summenformel (I)

gekennzeichnet sind,

$$(CAP)_{x}(T)_{z}(I)_{q}(D)_{r}(P)_{s}(En)_{t}(A)_{y}(PG)_{v}$$
 (I)

10

5

in der

- (CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und
- a.) Sulfoaroylgruppen,

15

b.) Gruppen mit der Formel MO₃-S-(O)_u-(CH₂)_p-(RO)_w-, in der M für ein Metallion, Ammoniumion oder substituiertes Ammoniumion und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine Zahl von 1 bis 100 stehen,

20

- c.) Poly(oxyethylen)monoalkylether-Gruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten besteht,
- d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,
- e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,
- f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenolether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneinheiten besteht

25

g.) Mischungen davon,

sind

und x für Werte von 0 bis 2,

30

(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von größer 0 bis 50,

- (I) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,
- (D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,
- 5 (P) für eine Polyolgruppe mit mindestens 3 Hydroxylgruppen und s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,
- (En) für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut

 ist, wobei t eine Zahl von 0-25 bedeutet und die Alkylgruppen 2 bis 6 C-Atome
 enthalten, und
 - (A) für eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,
 - (PG) für eine Oxypropylenoxy-Gruppe und v für eine Zahl von 0 bis 80

steht

15

25

- 20 und wobei die Oligo-/Polyester Molekulargewichte von 500 bis 100 000 besitzen.
 - Amphiphile Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere Molekulargewichte von 500 bis 20 000 besitzen.

 Amphiphile Polymere nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß (T) für eine Terephthalatgruppe steht.

 4. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß (En) für eine Poly(oxyethylen)oxy-Gruppe steht.

- 5. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
- 5 daß (I) das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthaloyl-Gruppe bedeutet.
 - Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß (P) für eine Glyceringruppe steht.

10

 Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Anspruche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die acetalische Gruppe (D) aus dem Umsetzungsprodukt eines Dialdehyds mit 2 mol Glycerin besteht.

15

 Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Anspruche 1 bis 7, dadurch gekennzeichent, daß die acetalische Gruppe (D) das Umsetzungsprodukt aus einem Tetraalkoxypropan mit 2 mol Glycerin darstellt.

20

 Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die acetalische Gruppe (D) aus dem Umsetzungsprodukt eines Formylesters mit Glycerin besteht.

25

- Amphiphile Polymere nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 daß y 0 ist.
- Amphiphile Polymere nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

5

daß q, x, und y 0 sind.

- 12. Verwendung der amphiphilen Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 in Waschmittelformulierungen.
- 13. Verwendung der amphiphilen Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 in Formulierungen bei der Textilverarbeitung.
- 14. Verwendung der die amphiphilen Polymere enthaltenen Formulierungen nach einem der
 vorhergehenden Ansprüchen zum Waschen und Reinigen harter Oberflächen.
 - 15. Verwendung der die amphiphilen Polymere enthaltenen Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Waschen und Reinigen von Gewebeoberflächen.

Inti Jonal Application No PCT/EP 98/04392

A. CLASSIF IPC 6	C11D3/37 C11D3/00 C08G63/6	68	
According to	International Patent Classification(IPC) or to both national classification	tion and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification C110 C08G	n symbols)	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields sea	rched
Electronic de	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriete, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 159 978 A (LAGASSE ALAIN ET 3 July 1979 see example 1 see column 5, line 27 see column 9 see column 10	AL)	1,3, 10-13,15
X	US 3 424 726 A (BLUMENFELD GEORG 28 January 1969 see example 1 see column 2, line 5 - line 20 see column 2, line 65 - line 66	1,3,10, 11	
X	GB 1 516 850 A (CHEMISCHE WERKE F 5 July 1978 see example 1	IÜLS)	1,3,10, 11
			i
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed to	ı armex.
"A" docume "E" earlier of filing d "L" docume which citation "O" docume citer of "P" docume later of	negories of cited documents: and defining the general state of the ent which is not leared to be of particular relevance document but published on or after the international state and which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another nor other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means and published prior to the international filing date but han the priority date claimed actual completion of the international search	"T' tater document published after the inter- or priority data and not in conflict with cited to understand the principle or the invention." "X" document of particular relevance; the or carnot be considered novel or cennot involve an inventive step when the document of particular relevance; the or cannot be considered to involve an inventive such combined with one or moments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent if	the application but lony underlying the laimed invention be considered to burnent is taken alone laimed invention entive step when the re other such doou- ie to a person skilled
1	4 October 1998	11/11/1998	
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni.	Authorized officer O'Sullivan. T	

Int Honel Application No PCT/EP 98/04392

		PCT/EP 98/04392
Category *	ktion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevent to claim No.
····		
A	WO 97 09369 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG; KOCH HERBERT (DE); RUBACK WULF (DE)) 13 March 1997 see claims 1-12	1-15
•		
		:

1

Information on patent family members

trat Itlemat Application No PCT/EP 98/04392

	atent document d in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US	4159978	A	03-07-1979	FR	2317315 A	04-02-1977
				AT	351262 B	10-07-1979
				AT	507976 A	15-12-1978
				AT	371854 B	10-08-1983
				AT	827278 A	15-12-1982
				BE	844006 A	10-01-1977
			•	BR	7604493 A	02-08-1977
				CA	1070888 A	29-01-1980
				CH	598292 A	28-04-1978
				DD	128389 A	16-11-1977
			•	DD	131476 A	28-06-1978
			•	DE	2630935 A	03-02-1977
				DK	312576 A,B,	11-01-1977
				FI	762008 A	11-01-1977
				GB	1512318 A	01-06-1978
	•			JP	56127699 A	06-10-1981
			•	JP	57202397 A	11-12-1982
				JP	52010398 A	26-01-1977
				LU	75344 A	22-07-1977
				NL	7607636 A,C	12-01-1977
				SE	430255 B	31-10-1983
				SE	7606305 A	11-01-1977
				SE	433754 B	12-06-1984
				SE	8303277 A	09-06-1983
				us	4107056 A	15-08-1978
				ZA	7604077 A	29-06-1977
US	3424726	A	28-01-1969	BE	678464 A	01-09-1966
				CH	453698 A	
				DE	1570343 A	02-01-1970
				GB	1093204 A	
				NL.	6514222 A	28-09-1966
GB	1516850	A	05-07-1978	DE	2448954 A	22-04-1976
				BE	834508 A	02-02-1976
				FR	2288178 A	14-05-1976
				JP	51064100 A	03-06-1976
				NL	7512109 A	21-04-1976
	•			ÜS	4004878 A	25-01-1977

Information on patent family members

ts stions Application No PCT/EP 98/04392

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9709369	A	13-03-1997	DE EP PL	19620093 A 0847412 A 325281 A	06-03-1997 17-06-1998 20-07-1998

in ationales Aidenzaicher PCT/EP 98/04392

		101711	70/ V-703E
A. KLASSII IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C11D3/37 C11D3/00 C08G63/6	68	,
11. h d 1	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klast	elfikation und der IPK	
	ornationalen Palentigassinkation (IPK) oder nach der hattorialen Klass RCHIERTE GEBIETE	MINAUGH DIO GOTTEN	
	richiek (E. dedic (E. ter Mindesprüfstoff (Klassifikatlonesystem und Klassifikationssymbol	9)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
IPK 6	C11D C08G		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebi	ete fallen
	·		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ıme der Detenbank und evtl. verwende	te Suchbegriffe)
			•
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·	
Ketegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 159 978 A (LAGASSE ALAIN ET 3. Juli 1979	AL)	1,3, 10-13,15
	siehe Beispiel 1	,	
	siehe Spalte 5, Zeile 27		
	siehe Spalte 9 siehe Spalte 10		
X	US 3 424 726 A (BLUMENFELD GEORG 28. Januar 1969	ET AL)	1,3,10, 11
	siehe Beispiel 1	•	
	siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 2 siehe Spalte 2, Zeile 65 - Zeile	0 66	
x	GB 1 516 850 A (CHEMISCHE WERKE H	ÜLS)	1,3,10,
	siehe Beispiel 1		· ·
		,	•
	-	·/	
	l tere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonder	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach oder dem Prioritätedatum veröffen	deminternationalen Anmeldedatum
"A" Veröffe aber r	ntlichung, die dan altgamainen Stand der Technik definiert, nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist	Anmeidung night kollidiert, sonden	nur zum Verständnis des der zips oder der ihr zugrundeliegenden
"E" älteres Anme	Dakument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer B	
"L" Veroffe	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanepruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die des Veröffentlichungsdatum einer	kænn ælein aufgrund dieser Veröff erfinderischer Tätigkeit beruhend i	entichung nicht als neu oder auf
ander		"Y" Veröffentlichung von besonderer B kann nicht als auf erfinderischer Ti	edeutung; die beanspruchte Erfindung
ALBG 6	oführt) entlichung, die elch auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung	miteiner oder mehreren anderen is in Verbindung gebracht wird und
eine 6 "P" Veröffe	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätedatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Facher "5." Veröffentlichung, die Mitglied derse	ann naheilegend ist
Datum des	Abschluses der internetionalen Recherche	Absendedatum des internationales	n Recherchenberichts
1	4. Oktober 1998	11/11/1998	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
[NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fay: 431-70) 340-3018	O'Sullivan, T	

1

trs. attonates Aktenzeichen
PCT/EP 98/04392

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
egorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit ertorderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
	WO 97 09369 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG; KOCH HERBERT (DE); RUBACK WULF (DE)) 13. März 1997 siehe Ansprüche 1-12		1–15	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•		
	·			
			·	
		-		
		•	•	
	•			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Petentfamilie gehören

Int. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument				litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4159978	A	03-07-1979	FR	2317315 A	04-02-1977
			AT	351262 B	10-07-1979
•			AT	507976 A	15-12-1978
•			AT	371854 B	10-08-1983
			AT	827278 A	15-12-1982
			BE	844006 A	10-01-1977
			BR	7604493 A	02-08-1977
			CA	1070888 A	29-01-1980
			CH	598292 A	28-04-1978
			DD	128389 A	16-11-1977
			ĐĐ	131476 A	28-06-1978
			DE	2630935 A	03-02-1977
			DK	312576 A,B,	11-01-1977
			FI	762008 A	11-01-1977
		•	GB	1512318 A	01-06-1978
			JP	56127699 A	06-10-1981
			JP	57202397 A	11-12-1982
		,	JP	52010398 A	26-01-1977
			LÜ	75344 A	22-07-1977
			NL	7607636 A,C	12-01-1977
		•	SE	430255 B	31-10-1983
			SE	7606305 A	11 - 01-1977
			SE	433754 B	12-06-1984
			SE	8303277 A	09-06-1983
			US	4107056 A	15 - 08-1978
			ZA	7604077 A	29-06-1977
US 3424726	A	28-01-1969	BE	678464 A	01-09-1966
			CH	453698 A	
			DE	1570343 A	02-01-1970
			GB	1093204 A	
			NL	6514222 A	28-09-1966
GB 1516850	A	05-07-1978	DE	2448954 A	22-04-1976
		,	BE	834508 A	02-02-1976
			FR	2288178 A	14 - 05-1976
			, JP	51064100 A.	03-06-1976
			NL	7512109 A	21-04-1976
			US	4004878 A	25-01-1977

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04392

im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der	
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentiamilie		Veröffentlichung	
WO 9709369 A	13-03-1997	DE EP PL	19620093 A 0847412 A 325281 A	06-03-1997 17-06-1998 20-07-1998	